Ueber die

Einwirkung von Orthoameisenäther

auf

aromatische Amine.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Franz Schwärzle

aus

Endingen

(Grossh. Baden).

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Lässt man Orthoameisenäther auf aromatische Amine einwirken, so entstehen, wie schon lange bekannt und wie von Wichelhaus[1] zuerst beobachtet wurde, Amidine, z. B. entsteht aus 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Orthoameisenäther unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol Diphenylformamidin nach der Gleichung:

$$2C_6H_5NH_2 + HC(OC_2H_5)_3 = HC(NH-C_6H_5)(N-C_6H_5) + 3C_2H_5.OH.$$

Indess geht die Reaction, was bis vor Kurzem noch unbekannt war und wie es Claisen für das Anilin mitgetheilt hat[2], bei Anwendung gleicher Mol. Amin und Orthoformiat noch einen Schritt weiter, indem das anfänglich aus 1 Mol. Amin und

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 2, 116.
[2] Ann. Bd. 287 S. 360 u. ff.

½ Mol. Orthoameisenäther gebildete Amidin mit der zweiten Hälfte des Orthoameisenäthers in Reaction tritt und unter Alkoholabspaltung Aethoxymethylenamin bildet. Die Reaction spielt sich also in 2 getrennten und auch äusserlich leicht verfolgbaren Phasen ab. Zwei Mol. Anilin reagiren zunächst mit 1 Mol. Orthoameisenäther unter Bildung von Diphenylformamidin.

1. $$2\,C_6H_5NH_2 + HC(OC_2H_5)_3 = HC\begin{matrix}\diagup NH-C_6H_5\\ \diagdown N-C_6H_5\end{matrix} + 3\,C_2H_5.OH.$$

Erst nachträglich und verhältnissmässig schwierig wird das Amidin durch das noch vorhandene zweite Mol. Orthoameisenäther in 2 Mol. Aethoxymethylenanilin zerlegt wie es nachfolgende Gleichung ausdrückt:

2. $$\begin{matrix}C_6H_5.N=CH & O.C_2H_5\\ C_6H_5-N & +\ CH-OC_2H_5\\ H & OC_2H_5\end{matrix} =$$

$$C_6H_5.N=CHOC_2H_5$$

$$C_6H_5.N=CHOC_2H_5.$$

$$HO-C_2H_5$$

Die Anregung zu diesen Versuchen gaben die interessanten Untersuchungen von Claisen über die Einwirkung von Orthoameisenäther auf Acetessigäther, Acetylaceton und Malonsäureäther[1], wobei glatt und in guter Ausbeute die entsprechenden Aethoxymethylenderivate erhalten wurden.

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 26, 2729.

Aethoxymethylenverbindungen von Aminen der Fettreihe sind vielfach bekannt. Als solche sind auch die Pinner'schen Formimidoäther[1] zu betrachten, die allerdings nur als Salze beständig und durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf mit 1 Mol. eines Alkohols versetzte und mit Aether verdünnte, wasserfreie Blausäure unter guter Abkühlung erhalten werden nach der Gleichung:

$$NCH + C_2H_5.OH + ClH = HN = CHOC_2H_5.ClH;$$

letztere Verbindung das Aethoxymethylen-Ammoniak ist also die einfachste Verbindung dieser Art.

Aethoxymethylenverbindungen der aromatischen Reihe und zwar des Anilins und des Ortho- und Paratoluidins sind vor Kurzem erst durch Comstocks und seiner Mitarbeiter interessante Untersuchungen[2] bekannt geworden. Dieselben erhielten diese Verbindungen durch Einwirkung von Jodalkylen auf Silberformanilid. Während aus Natriumformanilid und Jodalkylen nach den Arbeiten von Norton und Livermore[3] und von Pictet und Crepieux[4] ausschliesslich die N-Alkylderivate $C_6H_5.N.(R)—COH$ erzeugt werden, entspr. der Formel:

$$C_6H_5.N.Na—COH + C_2H_5J =$$
$$C_6H_5.N.(C_2H_5)—COH + NaJ,$$

zeigt das Silbersalz einen abnormen Reactionsverlauf,

---

[1]) Pinner, Ber. 16.
[2]) Ber. 23, 2274 Ref. 659.
[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 20, 2273.
[4]) Ber. 21, 1108.

indem sich hier das Alkylisoformanilid resp. o-Alkylformanilid $C_6H_5.N=CH.OC_2H_5$ bildet. Gemäss diesem Reactionsverlaufe sollte dem Natriumformanilid die Formel $C_6H_5.N—Na—COH$ zukommen, wohingegen man dem Silberformanilid die Formel $C_6H_5.N=CHOAg$ zuschreiben müsste. Indess geben beide Salze bei ihrer Zerlegung durch Salzsäure nach Comstock und Clapp[1] dasselbe Formanilid. Eine weitere Bildungsweise von o-Alkyläthern von Formylverbindungen beobachteten Warren und Smith.[2] Sie erhielten das Aethoxymethylenparatoluidin durch Erhitzen von p-Tolylisocyanid (Tolylcarbylamin) mit alkoholischem Na-äthylat im Rohr, wobei sich Alkohol an das Carbylamin addirt nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\N\equiv C\end{matrix} + C_2H_5.OH = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\N=CH.OC_2H_5.\end{matrix}$$

Sowohl die auf die eine als auch auf die andere Weise erhaltenen Verbindungen sind als identisch mit den entsprechenden, durch Einwirkung von Orthoameisenäther auf aromatische Amine von mir gewonnenen und im Nachfolgenden beschriebenen Aethoxymethylenderivaten zu betrachten.

Nach der vorstehenden Methode sind also nunmehr die o-Alkyl-Formylverbindungen resp. Aethoxymethylenverbindungen der aromatischen Amine unter Einhaltung der im experimentellen Theile zu be-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 25, Ref. S. 282.
[2]) Americ. chem. Journ. 16, 377 (1894).

schreibenden Bedingungen zumeist leicht erhaltbare Körper geworden, wobei, wie schon erwähnt, zunächst immer die entsprechenden Amidine und zwar in einer der theoretischen nahe kommenden Menge erhalten werden. Aus den Aethoxymethylenverbindungen lassen sich alsdann leicht gemischte Amidine in reiner Form erhalten, indem 1 Mol. eines Aethoxymethylenamins mit 1 Mol. eines anderen aromatischen Amins unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol zusammenwirkt nach der Gleichung:

$$C_6H_5.N=CHOC_2H_5 + HNH-C_{10}H_7 = HC\begin{matrix}\nearrow N-C_6H_5 \\ \searrow NH-C_{10}H_7\end{matrix} + C_2H_5.OH,$$

während gemischte Amidine durch directe Einwirkung von Orthoameisenäther auf ein Gemisch von molekularen Mengen zweier verschiedener Amine nicht oder doch sehr schwierig erhaltbar sind.

Die im folgenden experimentellen Theile beschriebenen Untersuchungen erstrecken sich auf die Einwirkung von Aethylorthoformiat

1. auf Anilin (wobei nebenbei auch noch die Amidine des meta- und para-Chlor-Anilins und des Benzylanilins dargestellt wurden);
2. auf Phenylhydrazin;
3. und 4. auf ortho- und para-Toluidin;
5. auf meta- (as.) Xylidine;
6. und 7. auf ortho- und para-Anisidin;

8. auf para-Phenetidin;

9. und 10. auf α- und β-Naphtylamin;

und sind sowohl die Amidine als insbesondere die Aethoxymethylenverbindungen dieser Körper dargestellt und characterisirt worden.

Eine Tabelle am Schlusse dieser Ausführungen giebt eine übersichtliche Zusammenstellung der dargestellten Verbindungen nebst den Siede- resp. Schmelzpunkten.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Orthoameisenäther auf Anilin.

I.

Diphenylformamidin.

Als Produkt der Einwirkung von Orthoameisenäther auf Anilin ist schon lange bekannt das Methenyldiphenylamidin, auch Diphenylformamidin genannt. Wichelhaus[1] erhielt dasselbe durch Erhitzen der beiden Bestandtheile im Rohr. Indess ist der Einschluss in ein Rohr nicht erforderlich. Bequemer und in nahezu quantitativer Ausbeute erhält man die Verbindung, wenn man die Einwirkung von Orthoameisenäther auf Anilin in einem passenden Rundkolben, an welchen ein aufsteigendes Kühlrohr von ca. $^1/_2$ m Länge anschliesst, sodass nur der entstandene Alkohol nicht aber der Orthoameisenäther übergeht, vornimmt. Ein Thermometer im oberen Theile des aufsteigenden Rohres, womit ein abwärts

[1]) Wichelhaus, Ber. 2, 116.

gerichteter Kühler zur Verdichtung der Alkoholdämpfe verbunden ist, gestattet die Beobachtung der Temperatur des Destillates, ein zweites Thermometer taucht in die siedende Flüssigkeit. Besonders geeignet hat sich diese Vorrichtung bei der Darstellung der weiter unten zu beschreibenden Aethoxymethylenverbindungen aromatischer Basen erwiesen. An der Menge des übergehenden Alkohols hat man einen Maassstab, wie weit die Reaction vorgeschritten ist.[1] So wurden aus 37 gr Anilin (2 Mol.) und 30 gr Orthoameisenäther (1 Mol.) durch ca. $^3/_4$stündiges Kochen über dem Drahtnetze 38 gr der Amidinbase d. i. nahezu 100 % der Theorie erhalten. Die Temperatur im Kolben stieg dabei von 120 bis ca. 180°. Der Kolbeninhalt wurde noch heiss in eine Schaale gegossen, erstarren gelassen, nach dem Zerreiben mit niedrig siedendem Ligroin übergossen, nachher abgesaugt. Die Base schmolz dann direct bei 138 bis 139° und ist, wie nachstehende Stickstoffbestimmung zeigt, vollkommen rein:

0,1508 gr gaben 19,4 ccm Stickstoff bei 20° und 760 mm.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{12}N_2$
14,61 % N.	14,28 % N.

[1]) In einer inzwischen erschienenen kurzen Mittheilung, Journ. f. pract. Chemie 52, S. 429 (1895), berichtet auch Walther, dass Orthoameisenäther schon bei Wasserbad-Temperatur mit Anilin reagire.

II.

Aethoxymethylenanilin.

$$C_6H_5N=CH.OC_2H_5.$$

Erhitzt man aber 2 Mol. Anilin und 2 Mol. Orthoameisenäther, so reagirt das zuerst gebildete Diphenylformamidin bei fortgesetztem Erhitzen weiter mit dem noch vorhandenen Orthoameisenäther unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von Aethoxymethylenanilin. Die Reaction spielt sich also in zwei Phasen ab, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:

1.
$$\begin{matrix} C_6H_5.N\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \\ C_6H_5.N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\end{matrix} + HC.\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5.N\\C_6H_5NH\end{matrix}\!\!>\!CH + 3\,C_2H_5OH.$$

2.
$$\begin{matrix} C_6H_5.N=CH \\ | \\ C_6H_5-N \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} OC_2H_5 \\ | \\ CHOC_2H_5 \\ | \\ O.C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.N=CHOC_2H_5 \\ C_6H_5.N=CHOC_2H_5 \\ HO.C_2H_5. \end{matrix}$$

Je 45 gr Anilin und 75 gr Orthoameisenäther wurden in oben beschriebenem Apparate — also mit Abfluss des gebildeten Alkohols — 8 bis 9 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten, wobei Sorge getragen wurde, dass die Temperatur im oberen Theile des aufsteigenden Rohres nicht über 85—90° hinausging. In der ersten Stunde ging der meiste Alkohol über, während das letzte Molekül Alkohol, welches die zweite Phase der Reaction bedeutet, unvollständig und sehr langsam sich abspaltet. Das

im Kolben in die siedende Flüssigkeit eintauchende Thermometer stellt sich, nachdem der meiste Alkohol abdestillirt ist, auf ca. 210°, welcher Grad dem Siedepunkte des Aethoxymethylenanilins entspricht, ein. Das dunkelbraune Reactionsprodukt riecht stark nach Phenylcarbylamin, welches stets in kleinen Mengen infolge Alkoholabspaltung aus dem Aethoxymethylenanilin gebildet wird, und dessen Menge bei zu langer und besonders bei zu hoher Erhitzung zunimmt. Beim Erkalten erstarrt das Produkt zu einem öldurchtränkten Brei von Methenyldiphenylamidin. Durch Zufügen von niedrig siedendem Ligroin zu dem Reactionsgemisch wird das Oel aufgenommen, während das Amidin vollständig abgeschieden wird. Die Ligroinlösung wird durch Absaugen getrennt, das Ligroin abdestillirt und das zurückbleibende ölige Produkt im Vacuum der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge siedete zwischen 126—130° bei 40 mm Druck, zumeist bei 128°. Durch wiederholtes Rectificieren im Vacuum verschwindet der Isonitrilgeruch, und riecht die mehrfach rectificirte, absolut reine Verbindung angenehm aromatisch.

Die Analyse des zweimal destillirten Präparates ergab folgende Zahlen:

0,2924 gr brachten 0,7745 gr CO_2 und 0,1962 gr H_2O.

0,5130 gr gaben 41,7 ccm Stickstoff bei 16° und 752 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_{11}NO$
72,24 % C.	72,48 % C.
7,45 „ H.	7,38 „ H.
9,38 „ N.	9,40 „ N.
	10,74 „ O.
	100

Aus 180 gr Anilin wurden 128 gr Aethoxymethylenverbindung erhalten neben 60 gr Methenyldiphenylamidin, sodass die Ausbeute annähernd 50 % der Theorie entspricht.

Aethoxymethylenanilin ist ein wasserhelles Oel, welches bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt bei 212° siedet.[1] Wegen des dabei meist stärker auftretenden Isonitrilgeruchs empfiehlt es sich aber, um die höhere Erhitzung zu vermeiden, die Rectification im Vacuum vorzunehmen. Das spec. Gew. der Verbindung ist 1,09 bei 15°. Bei mehrtägigem Stehen mit Wasser zersetzt sich das Aethoxymethylenanilin, indem sich krystallinisches Diphenylformamidin abscheidet, ebenso scheidet das reine Aethoxymethylenanilin bei längerem Stehen an der Luft Krystalle von Diphenylformamidin ab.

---

[1]) Comstock und Clapp gaben als Sdp. 213—215° an. Sie erhielten diese Verbindung aus Silberformanilid und Jodäthyl, während das isomere aus Na-Formanilid und Jodäthyl erhaltene, am Stickstoff äthylirte Formanilid bedeutend höher und zwar bei 258° (bei 728 mm Druck) siedet. Ber. 23, 2274 Ref. 659.

Dimetachlorphenylmethenylamidin.

$$C_6H_4.Cl_{(1)}—N_{(3)}\diagdown\!\!\diagup CH.$$
$$C_6H_4.Cl_{(1)}—N_{(3)}H\diagup\!\!\diagdown$$

6,7 gr Metachloranilin (2 Mol.) wurden mit 3,91 gr Orthoameisenäther (1 Mol.) in dem gleichen Apparate wie bei der Darstellung von Aethoxymethylenanilin angewandt, erhitzt. Sobald die Temperatur auf 90° im Kolben gestiegen, begann Alkohol überzudestilliren. Bei weiterem Erhitzen war bald der Eintritt einer Reaction bemerkbar, indem unter lebhaftem Aufsieden weisse Dämpfe auftraten. Nach ca. 15 Minuten währendem Sieden war die für das Amidin berechnete Menge Alkohol übergegangen. Es wurde erkalten gelassen, wobei das Reactionsprodukt zu einer weiss-gelblichen Krystallmasse erstarrte. Dieselbe wog 8,5 gr und wurden daraus beim Umkrystallisiren aus Essigäther 5,6 gr reines in prächtigen farblosen, glänzenden Tafeln oder Säulen krystallisirendes Amidin erhalten. Dasselbe verflüssigt sich bei 115°, um aber nach wenigen Momenten wieder zu erstarren und schmilzt dann erst wieder bei 122°. Die Chlorbestimmung ergab die Reinheit des Präparats:

0,5214 gr gaben 0,5589 gr AgCl.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{10}N_2Cl_2$
26,59 % Chlor.	26,52 % Cl.

Diparachlorphenylmethenylamidin.

$$\begin{matrix} C_6H_4.Cl(1) - N(4)H \\ C_6H_4.Cl(1)\ N(4) \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup CH.$$

9,4 gr Parachloranilin (2 Mol.) + 5,48 gr Orthoameisenäther (1 Mol.) wurden unter den gleichen Bedingungen wie vorher miteinander in Reaction gebracht. Bei der Temperatur von 110° im Kolben begann Alkohol überzugehen. Nach kurzem Erhitzen erstarrte plötzlich das Reactionsprodukt zu einer festen weissen Masse. Dieselbe wurde abgesaugt und in heissem Essigäther umkrystallisirt, wobei das Amidin beim Erkalten in farblosen, glänzenden Säulchen sich abschied. Dieselben schmolzen bei 182°. Eine Chlorbestimmung ergab den Chlorgehalt des Dichlorphenylmethenylamidins.

0,3155 gr ergaben 0,3360 gr AgCl.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{10}N_2Cl_2$
26,34 % Cl.	26,52 % Cl.

Dibenzylmethenylamidin.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.NH \\ C_6H_5.CH_2.N \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup CH.$$

20 gr Benzylamin (2 Mol.) wurden mit 13,27 gr (1 Mol.) Orthoameisenäther wie vorher erhitzt. Bei der Temperatur von 111° im Kolben ging der erste Alkohol über. Langsam stieg die Temperatur auf

160°, wobei 11 gr Alkohol übergegangen waren. Es wurde erkalten gelassen, wobei jedoch noch kein Festwerden des Reactionsproduktes erfolgte, erst beim Einsetzen in Eis erstarrte das dunkelbraune Oel zu einer festen Krystallmasse. Dieselbe wurde mit wenig Aether, der die färbenden und öligen Antheile aufnahm, übergossen und nach dem Abgiessen des ersten Aethers der krystallinische Rückstand in 100 ccm absolutem Aether unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde filtrirt und niedrig siedendes Ligroin, worin das Amidin unlöslich ist, zugefügt bis zur bleibenden Trübung. Beim Stehenlassen schieden sich alsdann noch etwas gelb gefärbte prismatische oder säulenförmige Krystalle aus vom Schmp. 80°. Aus obigen Mengen wurden so 16 gr Amidin erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether unter Zusatz von Ligroin wurden die Krystalle farblos. Die Analyse ergab die Reinheit der Verbindung.

0,1774 gr Substanz gaben 0,5237 gr CO_2 und 0,1208 gr H_2O.

0,332 gr Substanz gaben 37,3 ccm Stickstoff bei 17° und 748 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{15}H_{16}N_2$
80,50 % C.	80,36 % C.
7,56 „ H.	7,14 „ H.
12,79 „ N.	12,50 „ N.

Einwirkung von Orthoameisenäther auf Phenylhydrazin.

Lässt man Orthoameisenäther in der Weise wie beim Anilin beschrieben, auf Phenylhydrazin einwirken, so entstehen in grosser Menge harzige, stark gefärbte Produkte, aus denen eine einheitliche Verbindung nicht zu isoliren war. Es wurde deshalb die Einwirkung in etwas anderer Weise vorgenommen. 22 gr frisch destillirtes Phenylhydrazin (2 Mol.) wurden in 40 gr 30%iger Essigsäure gelöst und zu der in Eis stehenden Lösung 15 gr Orthoameisenäther (1 Mol.) zugesetzt. Bald färbte sich die Flüssigkeit hellroth, welche Farbe rasch in tiefdunkelroth überging, wobei auch Wärmeentwicklung wahrzunehmen war. Nach einiger Zeit entwickelten sich langsam Gasblasen, welche sich bei ungenügender Abkühlung bis zu stürmischer Gasentwickelung steigern kann. Nach 24stündigem Stehen in Eis wurde die abgeschiedene rothe Masse abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure nachgewaschen. Die Mutterlauge wurde noch weiter 1—2 Tage stehen gelassen, wobei sich wieder reichlich ein rother Niederschlag gebildet hatte. Letzterer wurde abgesaugt, nachgewaschen und mit dem zuerst erhaltenen Produkt vereinigt im Vacuum getrocknet. Es zeigte sich, dass bei 3—4maligem Auskochen der rothgefärbte Körper von höher siedendem Ligroin aufgenommen wird, während eine schwach gelb gefärbte Substanz zurückbleibt. Letztere wurde von

Methylalkohol leicht gelöst und schieden sich daraus auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung reichlich farblose Blättchen vom Schmp. 145—146° ab. Es war also, wie auch die Analyse dies bestätigte, Formylphenylhydrazin erhalten worden.

0,2323 gr gaben 0,527 gr CO_2 und 0,1276 gr H_2O.

0,0859 gr gaben 16 ccm Stickstoff bei 16° und 729 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_7H_8N_2O$
61,87 % C.	61,76 % C.
6,10 „ H.	5,88 „ H.
20,81 „ N.	20,59 „ N.
	11,77 „ O.
	100,00

Der vom Ligroin aufgenommene rothe Körper, dessen Menge dem entstandenen Formylphenylhydrazin ziemlich gleich kam, wurde durch Abdestilliren des Lösungsmittels wiedergewonnen und einige Male aus wenig heissem Ligroin umkrystallisirt. Sie stellte dann feine rothe Nädelchen dar mit schwach violettem Oberflächenschimmer. Dieselben schmolzen bei 117—119° unter Gasentwicklung; in englischer Schwefelsäure lösten sich die Nädelchen mit dunkelblauer, bald unrein werdender Färbung. Die gelbrothe alkoholische Lösung wurde durch kaustisches Kali tief dunkelroth gefärbt. Die hierdurch wahrscheinlich gemachte Identität des Körpers mit Formazylwasserstoff

$$C_6H_5.NH-N\diagdown$$
$$C_6H_5.N=N\diagup CH,$$

welchen v. Pechmann[1] bei der Einwirkung von gewöhnlichem (nicht Ortho-) Ameisenäther in kleinen Mengen als Nebenprodukt des als Hauptprodukt entstehenden Formylphenylhydrazins erhielt, wurde durch die Analyse bestätigt:

0,2187 gr lieferten 0,559 gr CO_2 und 0,107 gr H_2O.

0,0915 „ „ 20,2 ccm Stickstoff bei 17° und 736 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{12}N_4$
69,71 % C.	69,64 % C.
5,43 „ H.	5,36 „ H.
24,79 „ N.	25,00 „ N.
	100,00

Einwirkung von Orthoameisenäther auf o-Toluidin.

I.

Di-o-tolylmethenylamidin.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3(1)\\N(2)=CH-\end{cases}\quad\begin{cases}(1)CH_3\\-(2)HN\end{cases}>C_6H_4.$$

Zur Darstellung dieses Amidins wurden 10 gr o-Toluidin (2 Mol.) mit 6,92 gr (1 Mol.) Orthoameisenäther in dem vorher beschriebenen Apparate

[1] v. Pechmann, Ber. d. D. chem. Ges. 25, 3186; Bamberger, Ber. 25, 3204.

aufeinander einwirken gelassen. Bei der Temperatur von 131° im Siedekölbchen ging der erste Alkohol über. Nach ca. ½stündigem Erhitzen waren 5 gr Alkohol übergegangen (6,45 gr entsprechen der berechneten Menge) und wurde, als im Kolben weisse Dämpfe auftraten, die auf eine beginnende Zersetzung hindeuteten, das Erhitzen abgebrochen. Die Temperatur des Kolbeninhaltes war auf 190° gestiegen. Beim Erkalten wurde das Reactionsprodukt fest. Dasselbe wurde mit wenig warmem Essigäther aufgenommen und schied sich daraus das Amidin in glasglänzenden, schönen, farblosen Säulchen ab. Noch einmal aus Essigäther umkrystallisirt, waren dieselben ganz rein. Ihr Schmelzpunkt lag bei 153°.[1] Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Ditolylmethenylamidins.

0,2733 gr ergaben 0,8043 gr CO_2 und 0,1781 gr H_2O.

0,2266 gr ergaben 25,4 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{15}H_{16}N_2$
80,25 % C.	80,36 % C.
7,24 „ H.	7,14 „ H.
12,76 „ N.	12,50 „ N.
	100,00

[1]) Walther (Journ. f. pract. Chem. 52 (1895), S. 430) giebt 149° als Schmp. an.

II.

Aethoxymethylen-o-toluidin.

$$C_6H_4 < {}^{(1)}CH_3 \\ {}_{(2)}N = CH.OC_2H_5.$$

30 gr o-Toluidin (1 Mol.) wurden mit 41,4 gr (1 Mol.) Orthoameisenäther wie beim Aethoxymethylenanilin beschrieben, erhitzt. Bei der Temratur von 116° im Kolben begann Alkohol sich abzuspalten. Die Erhitzung wird so regulirt, dass die Temperatur im oberen Theile des Steigrohrs 100° nicht überstieg. Nachdem der meiste Alkohol übergegangen war, stieg das Thermometer im Kolben auf 219°, auf welchem Punkte es längere Zeit constant blieb. Bei der Temperatur von 228° im Kolben wurde die Flamme ausgelöscht und das dunkelbraune Reactionsprodukt erkalten gelassen. Die erstarrte, mit Oel durchtränkte, nach Phenylisonitril riechende Masse wurde mehrmals mit niedrig siedendem Ligroin übergossen, wobei das Oel aufgenommen, während das noch unveränderte Amidin fast vollständig abgeschieden wurde. Das Ligroin wird abdestillirt und der Rückstand aus einem Claisen'schen Vacuumkolben, dessen Abflussrohr nicht zu hoch über der Kugel angeschmolzen, fractionirt. Bei zweimaliger Destillation im Vakuum wurden 17 gr eines constant siedenden, wasserhellen, angenehm aromatisch, nicht mehr isonitrilartig riechenden Liquidums vom Sdp. 111° bei 18 mm (107° bei 13 mm) erhalten. Das spec. Gew. wurde zu 0,977 bei 19° gefunden. Die

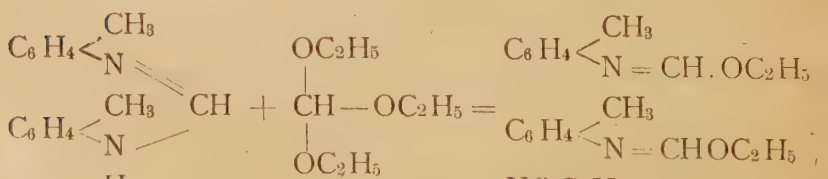
Analyse des Präparates ergab die Zusammensetzung eines Aethoxymethylentoluidins:

0,2997 gr brachten 0,8080 gr CO_2 und 0,2150 gr H_2O.

0,3151 gr brachten 23,7 ccm Stickstoff bei 16° und 762 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_{13}NO$
73,52 % C.	73,63 % C.
7,97 „ H.	7,97 „ H.
8,77 „ N.	8,58 „ N.
	9,82 „ O.
	100,00

Der Reactionsverlauf bei der Bildung dieser Aethoxymethylenverbinduug und auch aller später zu beschreibenden Aethoxymethylenverbindungen ist ganz analog demjenigen, wie bei dem Aethoxymethylenanilin beschrieben. Zunächst bildet sich das entsprechende Amidin bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, erst bei hoher Temperatur tritt die zweite Hälfte des Orthoameisenäthers mit dem Amidin in Reaction unter Bildung der Aethoxymethylenbase, entsprechend der Gleichung:



Jedoch ist die Bildung der Aethoxymethylenbase keine quantitative, es bleibt immer eine gewisse Menge Amidin unverändert, andererseits unterliegt bei zu hoher Erhitzung das gebildete Aethoxymethylenamin leicht der Spaltung in Isonitril und Alkohol. Verkältnissmässig leicht und in guter Ausbeute entsteht das beschriebene Aethoxymethylen-o-toluidin.

Einwirkung von Orthoameisenäther auf p-Toluidin.

I.

Di-p-tolylmethenylamidin.

$$C_6H_4 \begin{matrix} (1).CH_3 \\ (4).N= \end{matrix} \begin{matrix} CH_3(1) \\ CH-HN(4) \end{matrix} > C_6H_4.$$

15 gr p-Toluidin (2 Mol.) wurden mit 6,85 gr Orthoameisenäther (1 Mol.) erhitzt. Nach 20 Minuten langem Erhitzen war die berechnete Menge Alkohol überdestillirt, wobei die Temperatur im Kolben auf 135° gestiegen war. Der beim Erkalten fest gewordene, gelbe Kolbeninhalt wurde in warmem Essigäther gelöst und schieden sich daraus beim Stehenlassen 12 gr Amidin aus. Durch mehrmaliges Umlösen in Essigäther und langsames Abscheidenlassen wurde die Methenylbase in prächtigen weissen, vielfach gut ausgebildeten rhombischen Säulen vom Schmp. 143° erhalten. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung des Methenylditolylamidins.

0,219 gr Substanz gaben 0,6446 gr CO_2 und 0,1423 gr H_2O.

0,2769 gr Substanz gaben 31 ccm Stickstoff bei 17° und 748 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{15}H_{16}N_2$
80,27 % C.	80,36 % C.
7,21 „ H.	7,14 „ H.
12,76 „ N.	12,50 „ N.
	100,00

II.

Aethoxymethylen-p-toluidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)—CH_3\\(4)—N=CHOC_2H_5.\end{matrix}$$

30 gr p-Toluidin (1 Mol.) wurden mit 41,5 gr Orthoameisenäther (1 Mol.) in Reaction gebracht in gleicher Weise wie bei den vorbeschriebenen Isomeren. Sobald das berechnete Gewicht an Alkohol übergegangen und schon Zersetzungserscheinungen auftraten, wurde erkalten gelassen. Das erstarrte Reactionsprodukt wurde alsdann in gleicher Weise behandelt, wie vorher. Bei der Rectification im Vacuum wurden 14 gr constant siedendes Destillat erhalten, dasselbe wurde noch einmal destillirt und siedete bei 123° und 20 mm.[1] Indess haftet dem Destillat noch ein schwacher Isonitrilgeruch an.

[1]) Warren und Smith (Americ. chem. Journ. 16, 377, 1894) erhielten diese Verbindung durch Addition von Alkohol

Dasselbe stellt ein hellgelb gefärbtes, bewegliches Oel dar mit dem spec. Gew. 0,991 bei 20°. In einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether erstarrt die Verbindung zu einer weissen Krystallmasse. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3335 gr gaben 0,8959 gr CO_2 und 0,2408 gr H_2O.

0,3011 gr gaben 23 ccm Stickstoff bei 16° und 758 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_{13}NO$
73,502 % C.	73,63 % C.
8,022 „ H.	7,97 „ H.
8,863 „ N.	8,58 „ N.
	9,82 „ O.
	100,00

Einwirkung von Orthoameisenäther auf meta-(as.)Xylidin.

I.

Di-xylyl-methenylamidin.

$$\begin{array}{c} (1)-CH_3 \qquad CH_3-(1) \\ C_6H_3(3)-CH_3 \qquad CH_3-(3)\,C_6H_3. \\ (4)-NH-CH=N-(4) \end{array}$$

10 gr meta-(as.)Xylidin (2 Mol.) wurden mit

an p-Tolylisocyanid mittelst Erhitzens mit alkoholischem Na-aethylat im Rohr gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ N=C \end{cases} + C_2H_5.OH = C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ N=CH.OC_2H_5. \end{cases}$$

Als Siedep. geben die Autoren 231—232° bei 743 mm an.

6,2 gr (1 Mol.) Orthoameisenäther zusammen erhitzt. Nach 20 Minuten währendem Erhitzen war nahezu die berechnete Menge Alkohol (6 gr) übergegangen. Der beim Erkalten fest gewordene Kolbeninhalt wurde in mittelsiedendem Ligroin in der Wärme gelöst, und schieden sich daraus beim Stehenlassen farblose Krystalle ab von säulenartigem Habitus. Dieselben waren gleich vollkommen rein. Der Schmelzpunkt lag bei 132°. Erhalten wurden so 7,8 gr. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung eines Bis-xylyl-methenylamidins.

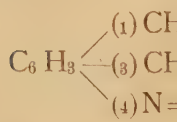
0,3455 gr Substanz gaben 1,023 gr CO_2 und 0,2529 gr H_2O.

0,3957 gr Substanz gaben 39 ccm Stickstoff bei 18° und 752 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{17}H_{20}N_2$
80,75 % C.	80,95 % C.
8,119 „ H.	7,94 „ H.
11,25 „ N.	11,11 „ N.
	100,00

II.

Aethoxymethylen(meta)-Xylidin.



30 gr meta-Xylidin (1 Mol.) wurden mit 36,80 gr Orthoameisenäther wie oben erhitzt. Nach 1½stün-

digem Erhitzen war die berechnete Menge Alhohol überdestillirt, wobei das Thermometer im Kolben auf 290° gestiegen war. Beim Stehenlassen über Nacht war das syrupdicke, dunkelbraune, nach Isonitril riechende Reactionsprodukt breiig erstarrt. Durch Zufügen von Ligroin (niedrig siedend) wurde die Abscheidung des Amidins vervollständigt und das Filtrat nach dem Abdestilliren des Ligroins im Vacuum destillirt. Es wurden bei einmaliger Rectification des zuerst erhaltenen Destillates 10 gr eines farblosen Liquidums erhalten mit dem Siedepunkte 130° bei 23 mm (132° bei 26 mm) und von angenehm aromatischem Geruche. Die Analyse ergab Werthe, wie sie einem Aethoxymethylenxylidin zukommen.

0,2819 gr gaben 0,7707 gr CO_2 und 0,2135 gr H_2O.

0,398 gr gaben 27,1 ccm Stickstoff bei 17° und 762 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11}H_{15}NO$
74,55 % C.	74,58 % C.
8,41 „ H.	8,47 „ H.
7,91 „ N.	7,91 „ N.
	9,04 „ O.
	100,00

Das spec. Gew. der Verbindung wurde 0,958 bei 20° gefunden.

Einwirkung von Orthoameisenäther auf o-Anisidin.

I.

Di-ortho-anisylmethenylamidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix}O.CH_3 \qquad\qquad CH_3.O(1)\\ NH-CH=N- \qquad (2)\end{matrix}\!\!>\!C_6H_4.$$

20 gr ortho-Anisidin (2 Mol.) wurden mit 11,6 gr (1 Mol.) Orthoameisenäther, wie schon mehrmals vorher beschrieben, erhitzt. Nach $^1/_2$stündigem Sieden, wobei die Temperatur im Kolben bis auf 190° gestiegen, ist annähernd die berechnete Menge Alkohol übergegangen. Der beim Erkalten syrupdicke, braunrothe Kolbeninhalt wurde beim Einstellen in Eis fest und krystallinisch. Durch Anreiben mit etwas Aether, worin das Amidin fast unlöslich ist, wurden die noch anhängenden öligen Antheile entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wog 20 gr und war eine schwach gelbgefärbte Krystallmasse. Dieselbe erwies sich leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroin. Zur Reinigung wurden die Krystalle einmal aus Benzol umkrystallisirt und wurden daraus compacte Krystalle mit meist prismatischen Flächen erhalten. Aus Essigäther erhält man prächtig ausgebildete Säulen oder Tafeln. Dieselben haben den Schmelzpunkt 108—109°.

Die Analyse ergab die Werthe eines Di-anisylmethenylamidins.

0,2604 gr gaben 0,6695 gr CO_2 und 0,1477 gr H_2O.

0,1346 gr gaben 13 ccm Stickstoff bei 15° und 748 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{15}H_{16}O_2N_2$
70,12 % C.	70,31 % C.
6,30 „ H.	6,25 „ H.
11,11 „ N.	10,94 „ N.
	12,50 „ O.
	100,00

II.

Aethoxymethylen-o-anisidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix}\begin{matrix}O.CH_3\\N=CH.OC_2H_5\end{matrix}.$$

20 gr o-Anisidin (1 Mol.) wurden mit 24,1 gr Orthoameisenäther (1 Mol.) zusammen erhitzt. Nach ca. 1stündigem Erhitzen war nahezu die berechnete Menge Alkohol übergegangen. Nach dem Erkalten wurde niedrig siedendes Ligroin zu dem sehr dunkelgefärbten, stark isonitrilartig riechenden Kolbeninhalt gegeben zur Abscheidung des Amidins. Nach dem Abdestilliren des Ligroins wurde der Rückstand der Destillation im Vacuum unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 130 bis 135° (17 mm) über und wurden daraus bei nochmaligem Fraktioniren im Vacuum 7 gr eines constant bei 131—132° (16 bis 17 mm Druck) siedenden, anfangs farblosen, nachher

aber etwas gelblich werdenden Oeles erhalten. Dasselbe hatte einen aromatischen, nicht mehr isonitrilartigen Geruch. Das spec. Gew. war 1,074 bei 20°. Die Analyse bestätigte den Körper als Aethoxymethylenanisidin.

0,3264 gr Substanz gaben 0,8012 gr CO_2 und 0,2145 gr H_2O.

0,3632 gr Substanz gaben 25,2 ccm Stickstoff bei 15° und 760 mm B.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_{10}H_{13}O_2N$
66,92 % C.	67,04 % C.
7,29 „ H.	7,26 „ H.
8,112 „ N.	7,82 „ N.
	17,88 „ O.
	100,00

Einwirkung von Orthoameisenäther auf p-Anisidin.

I.

Di-p-Anisylmethenylamidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix}O.CH_3\\NH-CH=N-\end{matrix}\quad\begin{matrix}CH_3.O(1)\\(4)\end{matrix}\!\!>\!C_6H_4.$$

20 gr p-Anisidin (2 Mol.) wurden mit 11,6 gr Orthoameisenäther (1 Mol.) erhitzt. Nach $^3/_4$stündigem Erhitzen waren 11 gr Alkohol übergegangen, und wurde alsdann erkalten gelassen. Das erstarrte, gelbbräunlich gefärbte Reactionsprodukt

wurde mit Aether angerieben, um ihm die färbenden und noch beigemengten öligen Antheile zu entziehen, dann abgesaugt, noch einmal mit Aether nachgewaschen, und wurden so 13 gr fast ganz weisses Amidin erhalten. Zur Analyse wurde dasselbe noch einmal aus Essigäther, worin es in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisirt, und wurden daraus prächtige, glänzende, regelmässig rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 120° gewonnen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,258 gr Substanz brachten 0,665 gr CO_2 und 0,1395 gr H_2O.

0,1896 gr Substanz brachten 18,3 ccm Stickgas bei 15° und 756 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{15}H_{16}O_2N_2$
70,29 % C.	70,31 % C.
6,01 „ H.	6,25 „ H.
11,23 „ N.	10,94 „ N.
	12,50 „ O.
	100,00

II.

Aethoxymethylen-p-Anisidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix}\begin{matrix}O.CH_3\\<\\N=CH.OC_2H_5.\end{matrix}$$

20 gr p-Anisidin (1 Mol.) werden mit 24,1 gr

Orthoameisenäther (1 Mol.) erhitzt. Nach $^3/_4$stündigem Erhitzen war die berechnete Menge Alkohol übergegangen, während die Temperatur in dem dunkelbraunschwarz gefärbten Kolbeninhalt auf 210° gestiegen war. Das Rohprodukt riecht stark nach Isonitril. Die Weiterbehandlung geschah wie bei den vorher beschriebenen entsprechenden Verbindungen. Bei einmaliger Rectification des zuerst erhaltenen Destillates wurden 7 gr eines schwach gelb gefärbten Oeles vom Siedep. 135° bei 12 mm B. erhalten. Dem Destillate haftet immer noch ein schwacher Isonitrilgeruch an. Das spec. Gew. der Aethoxymethylenbase betrug 1,066 bei 20° C. Die Analyse ergab nachstehende Werthe:

0,2550 gr Substanz brachten 0,6285 gr CO_2 und 0,1680 gr H_2O.

0,2275 gr Substanz brachten 16,2 ccm Stickstoff bei 17° und 746 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_{13}O_2N$
67,08 % C.	67,04 % C.
7,32 „ H.	7,26 „ H.
8,09 „ N.	7,82 „ N.
	17,88 „ O.
	100,00

Einwirkung von Orthoameisenäther auf p-Phenetidin.

I.

Methenylbis-p-Phenetidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix}<\begin{matrix}OC_2H_5\\NH-CH=N-\end{matrix}\quad\begin{matrix}C_2H_5.O(1)\\(4)\end{matrix}>C_6H_4.$$

10 gr p-Phenetidin (2 Mol.) und 5 gr Orthoameisenäther (1 Mol.) werden miteinander in Reaction gebracht. Bei der Temperatur von 134° im Kolben beginnt der erste Alkohol überzudestilliren, und nachdem nach ca. 10 Minuten das Thermometer auf 216° gestiegen, ist nahezu die berechnete Menge Alkohol (5 gr) übergegangen und die Reaction beendigt. Dem beim Erkalten zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrten Kolbeninhalt wurden durch Anreiben mit Aether die färbenden Beimengungen entzogen und blieb beim Absaugen und einmaligen Nachwaschen mit Aether ein ungefärbtes Krystallprodukt zurück. Durch einmaliges Auflösen in Essigäther und Krystallisirenlassen wurden 7,2 gr farbloses, nadelförmiges Amidin erhalten. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,2101 gr Substanz gaben 0,5528 gr CO_2 und 0,1324 gr H_2O.

0,2563 gr Substanz gaben 23 ccm Stickstoff bei 18° und 744 mm B.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_{17}H_{20}O_2N_2$
71,75 % C.	71,83 % C.
7,00 „ H.	7,04 „ H.
10,12 „ N.	9,86 „ N.
	11,27 „ O.
	100,00

II.

Aethoxymethylen-p-Phenetidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix}O.C_2H_5\\N=CH.OC_2H_5.\end{matrix}$$

30 gr p-Phenetidin (1 Mol.) und 32,5 gr Orthoameisenäther (1 Mol.) wurden aufeinander einwirken gelassen. Nach 1stündigem Erhitzen, wobei die Temperatur im Kolben bis auf 235° gestiegen, war die berechnete Menge Alkohol übergegangen. Die beim Erkalten erstarrte schwarzbraune, schwach nach Isonitril riechende Masse wurde mit niedrig siedendem Ligroin behandelt und nach dem Abdestilliren des Ligroins der Rückstand im Vacuum der Destillation unterworfen. Zwischen 148—152° bei 16 mm B. ging ein farbloses Destillat über, das im Kühlrohr erstarrte, jedoch schon bei Handwärme wieder schmolz. Das Destillat wurde noch einmal rectificirt und siedete constant bei 146° und 17 mm Druck. Beim Erkalten erstarrte das Destillat zu einer bei 37° schmelzenden, farblosen Krystallmasse, die einen angenehm aromatischen Geruch hatte. Bei

längerem Aufbewahren nahm die anfangs rein weisse Krystallmasse eine gelbliche Färbung an. Die Analyse gab die Zusammensetzung eines Aethoxymethylenphenetidins:

0,3925 gr Substanz lieferten 0,9840 gr CO_2 und 0,2651 gr H_2O.

0,2785 gr Substanz lieferten 17,8 ccm Stickgas bei 17,5° C. und 766 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{11}H_{15}O_2N$
68,37 % C.	68,39 % C.
7,50 „ H.	7,78 „ H.
7,46 „ N.	7,25 „ N.
	16,58 „ O.
	100,00

Einwirkung von Orthoameisenäther auf α-Naphtylamin.

I.

Methenylbis-α-Naphtylamin.

$C_{10}H_7.NH—CH=N.C_{10}H_7$.

10 gr α-Naphtylamin (2 Mol.) und 5,2 gr Aethylorthoformiat (1 Mol.) wurden miteinander erhitzt. Sobald die Temperatur im Kolben auf 105° gestiegen, ging der erste Alhohol über und war bei langsam auf 181° steigender Temperatur nach zehn Minuten nahezu die berechnete Menge Alkohol über-

destillirt. Das beim Erkalten zu einer gelben Krystallmasse erstarrende Reactionsgemisch wird mit Aether übergossen, der Aether, welcher die färbenden Bestandtheile aufgenommen, abgesaugt und der Rückstand aus Toluol, worin der Körper in der Wärme ziemlich leicht sich löst, umkrystallisirt. Erhalten wurden 7,8 gr reines Amidin vom Schmelzp. 201°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2282 gr brachten 0,7105 gr CO_2 und 0,114 gr H_2O.

0,3105 gr brachten 26,3 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{21}H_{16}N_2$
84,91 % C.	85,14 % C.
5,55 „ H.	5,40 „ H.
9,64 „ N.	9,46 „ N.
	100,00

II.

Aethoxymethylen-α-Naphtylamin.

$C_{10}H_7.N = CH.OC_2H_5$.

20 gr α-Naphtylamin (1 Mol.) und 20,8 gr Aethylorthoformiat (1 Mol.) wurden in dem zu Anfang beschriebenen Apparate aufeinander einwirken gelassen. Nach ½stündigem Erhitzen war nahezu die berechnete Menge Alkohol übergegangen und die Temperatur

im Kolben auf 216° gestiegen. Bei dieser Temperatur traten auch Zersetzungserscheinungen in Form von weissen Dämpfen auf. Der noch warme Kolbeninhalt wurde in einem Claisen'schen Destillationskolben übertragen und der Destillation im Vacuum unterworfen. Dabei wurden 11 gr Destillat erhalten vom Siedep. 188—192° bei 28 mm B., woraus bei nochmaliger Rectification 9 gr eines farblosen Oeles vom Siedepunkte 167° bei 11 mm B. gewonnen wurden. Das Destillat riecht angenehm aromatisch. Der Reactionsverlauf bei diesem Amin ist ein sehr glatter im Gegensatz zu dem nachfolgenden β-Naphtylamin, das eine wenig günstige Ausbeute ergiebt. Bei mehrtägigem Stehenlassen erstarrt das Destillat zu einer weissen, festen Krystallmasse vom Schmp. 45°. Die Analyse des Körpers gab die Zahlen, wie sie einem Aethoxymethylen-Naphtylamin zukommen.

0,4180 gr Substanz lieferten 1,201 gr CO_2 und 0,2482 gr H_2O.

0,3110 gr Substanz lieferten 19,4 ccm Stickgas bei 15° und 748 mm B.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_{13}H_{13}NO$
78,29 % C.	78,40 % C.
6,6 „ H.	6,53 „ H.
7,2 „ N.	7,03 „ N.
	8,04 „ O.
	100,00

Einwirkung von Orthoameisenäther auf β-Naphtylamin.

I.

Methenylbis-β-Naphtylamin.

$C_{10}H_7.NH-CH=N-C_{10}H_7.$

10 gr β-Naphtylamin (2 Mol.) und 5,2 gr Orthoameisenäther (1 Mol.) wurden zusammen erwärmt. Bei einer Temperatur im Kolben von 100° beginnt der erste Alkohol überzugehen, und sobald das Thermometer 139° zeigte, erstarrte plötzlich der Kolbeninhalt zu einer weissgelben porösen Krystallmasse, während gleichzeitig auch annähernd die berechnete Menge Alkohol übergegangen war. Das rohe Krystallprodukt wog 10 gr. Dasselbe wurde mit etwas Aether angerieben, worin die noch anhängenden öligen Antheile gelöst werden. Die abgesaugte, kaum noch gefärbte Krystallmasse war schwer löslich in Alkohol und Essigäther, leichter in Benzol und Toluol. Beim langsamen Abscheidenlassen aus heisser toluolischer Lösung fielen neben farblosen, glänzenden Täfelchen auch noch seidenglänzende Nadeln aus. Die Trennung der beiden Krystallarten konnte leicht durch Aufrühren des Krystallgemenges mit ihrer Mutterlauge und Abgiessen, nachdem die schweren Täfelchen sich zu Boden gesetzt, während die feinen Nadeln zumeist noch in Suspension waren, erreicht werden. Durch öfteres Wiederholen dieses Vorganges und besonderes Umkrystallisiren der Trennungsprodukte wurden die

beiden Krystallarten vollständig geschieden. Beide Körper schmolzen bei 186° und gaben bei der Analyse Zahlen, welche bei beiden die Zusammensetzung des entsprechenden Amidins ergaben, so dass also die Verbindung dimorph ist.

I. 0,2615 gr der zu Flocken vereinigten Nadeln gaben 0,8144 gr CO_2 und 0,1317 gr H_2O.
0,1190 gr brachten 10,1 gr Stickstoff bei 16,5° C. und 750 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{21}H_{16}N_2$
84,93 % C.	85,14 % C.
5,6 „ H.	5,40 „ H.
9,72 „ N.	9,46 „ N.
	100,00

II. 0,2631 gr der Täfelchen lieferten 0,8185 gr CO_2 und 0,1322 gr H_2O.
0,3200 gr gaben 27,4 ccm Stickstoff bei 18° C. und 746 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{21}H_{16}N_2$
84,84 % C.	85,14 % C.
5,57 „ H.	5,40 „ H.
9,67 „ N.	9,46 „ N.

II.

Aethoxymethylen-β-Naphtylamin.

$C_{10}H_7.N=CH.OC_2H_5$.

20 gr β-Naphtylamin (1 Mol.) und 20,8 gr Aethyl-

orthoformiat (1 Mol.) wurden in der früher beschriebenen Weise erhitzt. Bei der Temperatur von 102° ging der erste Alkohol über und nach wenigen Augenblicken ist die ganze Masse erstarrt. Es wurde weiter erhitzt, wobei der Krystallkuchen sich allmählig wieder verflüssigt. Nach ³/₄stündigem Erhitzen war die berechnete Menge Alkohol übergegangen und die Temperatur im Kolben auf 185° gestiegen. Bei der nachherigen Destillation im Vacuum wurden aber nur 3 gr zwischen 182 bis 185° (21 mm) siedendes Oel erhalten. Auch bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs mit den gleichen Gewichtsmengen war die Ausbeute wenig besser (höchstens 5 gr). Bei nochmaliger Rectification der vereinigten Destillate wurden 6 gr constant bei 175—176° und 17 mm B. siedendes Destillat erhalten. Beim Aufbewahren dunkelt das Oel, welches anfangs farblos ist, nach und scheint die β-Verbindung nicht so beständig zu sein, wie die α-Naphtylverbindung. Die gefundenen analytischen Zahlen weisen auf ein Aethoxymethylennaphtylamin hin.

0,3625 gr gaben 1,0457 gr CO_2 und 0,208 gr H_2O.

0,3815 gr gaben 23,9 ccm Stickstoff bei 15° und 758 mm B.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{13}NO$
78,68 % C.	78,40 % C.
6,37 „ H.	6,53 „ H.
7,32 „ N.	7,03 „ N.
	8,04 „ O.
	100,00

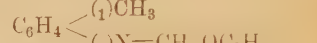
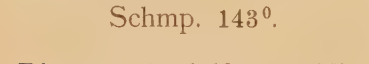
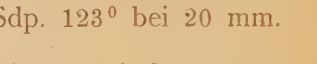
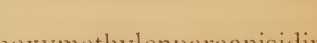
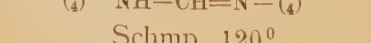
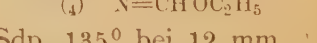
Die folgende Zusammenstellung möge eine kurze Uebersicht bieten über die dargestellten Verbindungen nebst ihren Siede- resp. Schmelzpunkten:

Amidine	Aethoxymethylenamine
Diphenylformamidin: $CH\begin{cases}NH.C_6H_5\\N—C_6H_5\end{cases}$ Schmp. 138—139°.	Aethoxymethylenanilin: $C_6H_5.N=CH.OC_2H_5$ Sdp. 109° bei 25 mm
Dimetachlorphenylformamidin: $CH\begin{cases}NH_{(3)}Cl_{(1)}—C_6H_4\\N_{(3)}Cl_{(1)}—C_6H_4\end{cases}$ Schmp. 115°.	
Di-p-chlorphenylformamidin: $CH\begin{cases}NH_{(4)}Cl_{(1)}.C_6H_4\\N_{(4)}Cl_{(1)}.C_6H_4\end{cases}$ Schmp. 182°.	
Dibenzylformamidin: $CH\begin{cases}NH—CH_2.C_6H_5\\N—CH_2.C_6H_5\end{cases}$ Schmp. 80°.	

Formazylwasserstoff:

$$CH\begin{cases}N—NH—C_6H_5\\N=N—C_6H_5.\end{cases}$$

Schmp. 117—119°.

Amidine	Aethoxymethylenamine
Diorthotolylformamidin: Schmp. 153°.	Aethoxymethylenorthotoluidin:  Sdp. 111° bei 18 mm.
Diparatolylformamidin: Schmp. 143°.	Aethoxymethylenparatoluidin: Sdp. 123° bei 20 mm.
Dimeta(as.)xylylformamidin:  Schm. 132°.	Aethoxymethylenmeta-(as.) Xylidin:  Sdp. 130° bei 23 mm.
Diorthoanisylmethenylamidin: Schmp. 108—109°.	Aethoxymethylenorthoanisidin: Sdp. 131—132° bei 16—17 mm.
Diparaanisylmethenylamidin: Schmp. 120°.	Aethoxymethylenparaanisidin:  Sdp. 135° bei 12 mm.
Methenylbisparaphenetidin:  Schmp. 116°.	Aethoxymethylenpara-phenetidin:  Schmp. 37°. Sdp. 146° bei 17 mm.

Amidine	Aethoxymethylenamine
Bis-α-naphtylformamidin: $C_{10}H_7NH-CH=N-C_{10}H_7$ Schmp. 201°.	Aethoxymethylen-α-naphtylamin: $C_{10}H_7.N=CH.OC_2H_5$ Schmp. 45°. Sdp. 167° bei 11 mm.
Bis-β-naphtylforamidin: $C_{10}H_7.NH-CH=N-C_{10}H_7$ Schmp. 186°.	Aethoxymethylen-β-naphtylamin: $C_{10}H_7.N=CH.OC_2H_5$ Sdp. 175—176° bei 17 mm.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claisen im chemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen in der Zeit von Herbst 1894 bis im Frühjahr 1896 ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. L. Claisen und ganz besonders Herrn Dr. E. Haase für den mir bei meinem Studium jederzeit freundlich ertheilten Rath meinen herzlichsten Dank auszusprechen.